

## Квантовохимическое моделирование реакций ацетона с ацетиленом в среде КОН / ДМСО

Орел В.Б.

Иркутский государственный университет, г. Иркутск, ул. Карла Маркса 1.; тел: 89086619228;  
E-mail: vladimirdel333@bk.ru

В рамках квантовохимического подхода MP2/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31+G\* рассмотрены модельные реакции нуклеофильного присоединения ацетона к ацетиленовой тройной связи углеродным и кислородным атомами. Показано, что полный цикл катализируемого супероснованием *C*-винилирования ацетона с образованием пент-4-ен-2-она может быть осуществлен в координационной сфере недиссоциированного гидроксида калия. Полученные оценки энергий активации показывают, что взаимодействия ацетилена с ацетоном, дающие при низких температурах ацетиленовые спирты, при повышенных температурах могут приводить к продуктам *C*-винилирования ( $\Delta G^\ddagger = 29,5$  ккал/моль). Присоединение ацетона к ацетилену с образованием *O*-виниловых эфиров оказывается как термодинамически, так и кинетически маловероятным.

### Введение

Использование суперосновных катализаторов приводит к появлению совершенно новых возможностей в химии ацетилена. Супероснования являются катализаторами реакций винилирования и этинирования<sup>1</sup>. Реализующиеся в суперосновных средах химические превращения ацетиленов и кетонов представляют большой теоретический и практический интерес. Согласно известным литературным данным<sup>2</sup>, реакция ацетиленов с кетонами при катализе сильными основаниями типа МОН/ДМСО в мягких условиях при низких температурах приводит к образованию ацетиленовых спиртов, реакция Фаворского (Схема. 1).

Для осуществления этой реакции необходимыми интермедиатами являются комплексы этинидов

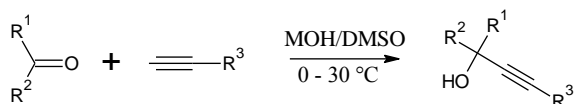


Схема 1. Реакция этинирования

щелочных металлов<sup>2</sup>. Формирование таких комплексов связано со способностью ацетилена к депротонированию в присутствии супероснований, однако ещё большую способность к депротонированию в суперосновных средах проявляют кетоны. Можно ожидать, что формирующиеся еноляты будут вступать в реакции нуклеофильного присоединения по ацетиленовой тройной связи, причем присоединение может осуществляться как по атому кислорода (Схема. 2), так и по атому углерода (Схема. 3).

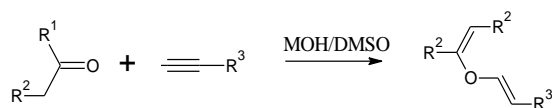


Схема 2. Реакция *O*-винилирования

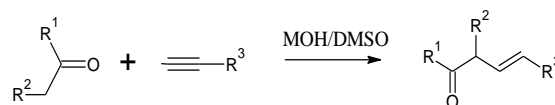


Схема 3. Реакция *C*-винилирования

В случае таких сложных, многостадийных процессов, весьма полезными и прекрасно дополняющими эксперимент средствами изучения механизмов и объяснения некоторых закономерностей возможных направлений реакции, являются теоретические методы квантовой химии. Предметом данного исследования является квантовохимическое моделирование возможных каналов взаимодействия ацетилена с ацетоном в суперосновной системе КОН/ДМСО.

### Методика расчета

Поиск и оптимизация геометрии стационарных точек выполнены в рамках метода функционала плотности B3LYP/6-31+G\*. Полная энергия далее уточнялась методом MP2/6-311++G\*\*. Для всех стационарных точек исследовалось число отрицательных собственных значений матрицы Гессе, связь найденных переходных состояний с соответствующими минимумами на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) доказывалась спуском по координате реакции<sup>3</sup>. Все расчеты выполнены по программам GAMESS<sup>4</sup> и Gaussian-98<sup>5</sup>.

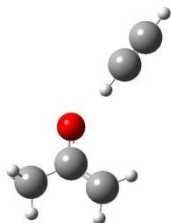
Энергии сольватации рассчитывались в рамках модели поляризуемого диэлектрического континуума IEFPCM<sup>6</sup>. При оценке кислотностей в растворе ДМСО выполнена дополнительная оптимизация геометрии в рамках метода B3LYP/6-31+G\*, с учетом растворителя (ДМСО) в рамках модели самосогласованного реакционного поля (SCRF) Кирквуда—Онзагера.

## Обсуждение результатов

Энергия отрыва протона от молекул ацетона и ацетилен в газовой фазе по данным расчета MP2/6-311++G\*\*/B3LYP/6-31+G\* оценивается в 369,1 и 377,0 ккал/моль, соответственно. Действительно, в газовой фазе ацетон проявляет более высокую кислотность, нежели ацетилен: согласно экспериментальным данным<sup>7</sup>, энергии их депротонирования составляют  $369,1 \pm 2,1$  и  $378,0 \pm 0,7$  ккал/моль, соответственно. Результаты квантовохимических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными и свидетельствуют о достаточной надежности используемой вычислительной схемы.

Оценка  $pK_a = 30,3$  кислотности ацетона в растворе ДМСО в рамках континуальной модели оказывается сильно заниженной относительно экспериментального значения  $pK_a = 26,5$ <sup>8</sup>. Явное включение в расчет единственной молекулы ДМСО, позволяющее учесть эффекты специфической сольватации, предоставляет оценку  $pK_a = 26,3$ , находящуюся в хорошем согласии с экспериментом. Рассчитанная в рамках того же подхода кислотность ацетилен составляет  $pK_a = 29,7$ . Экспериментальная оценка этой величины затруднительна, однако найденное в рамках той же вычислительной схемы значение кислотности фенилацетилена,  $pK_a = 28,8$ , хорошо согласуется с экспериментально измеренной величиной  $pK_a = 28,6$ <sup>8</sup>. Таким образом, по нашим оценкам, кислотность ацетона в растворе ДМСО на 3,4 лог. ед. выше кислотности ацетилен. Полученное соотношение равновесных С-Н кислотностей ацетилен и ацетона предполагает наличие в реакционной смеси доступного и активного енолят-аниона, что позволяет в первом приближении рассмотреть нуклеофильное присоединение по ацетиленовой тройной связи в рамках анионного механизма.

Исследование профиля реакции С-винилирования показывает, что на первой ее стадии образуется устойчивый относительно диссоциации на исходные НССН и пропенлят-2-анион предреакционный комплекс **1** (рис. 1). Энергия его образования составляет  $\Delta H = -11,6$  ккал/моль в газовой фазе и  $\Delta H = -2,4$  ккал/моль с учетом эффектов сольватации.

Рис. 1. Предреакционный комплекс **1**

Превращение предреакционного комплекса **1** в карбанионы *E*- (**2a**) и *Z*-строения (**2b**) (рис. 2) связано с прохождением через соответствующие переходные состояния, в которых молекула ацетилен

претерпевает *транс*- и *цис*-искажение соответственно.

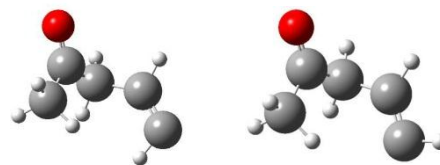


Рис. 2. Карбанионы С-винилацетона

Образованию *E*-карбанионов отвечает более низкий активационный барьер  $\Delta G^\ddagger$ , как в газовой фазе (20,2 ккал/моль) так и в растворе ДМСО (25,8 ккал/моль). Образование термодинамически более устойчивого *Z*-карбаниона связано с активационным барьером 27,6 ккал/моль в газовой фазе и 31,9 ккал/моль с учетом эффектов сольватации (рис. 3).

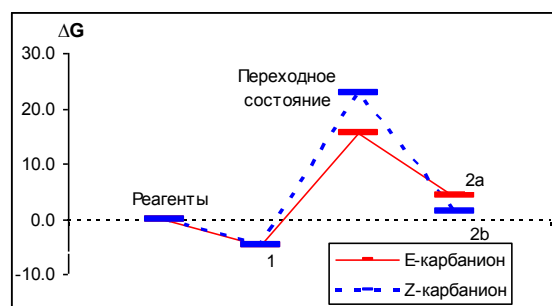
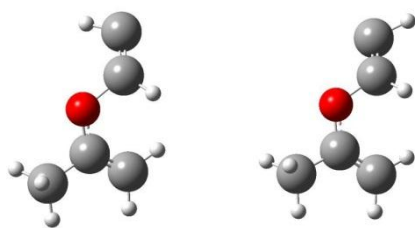


Рис. 3. Схема реакционного профиля С

В целом для реакции образования пент-4-ен-2-она расчет предсказывает значительный тепловой эффект  $\Delta H = -32,3$  ккал/моль в газовой фазе и  $\Delta H = -30,2$  ккал/моль с учетом влияния растворителя, существенно превышающий тепловой эффект реакции этинилирования ( $-11,6$  и  $-8,5$  ккал/моль для газовой фазы и раствора ДМСО, соответственно). В отличие от реакции этинилирования, сопровождающейся, по данным расчета, некоторым увеличением свободной энергии Гиббса (образующиеся ацетиленовые спирты диссоциируют при повышении температуры<sup>2</sup>), рассчитанное изменение свободной энергии в процессе С-винилирования ацетона составляет  $\Delta G = -21,5$  ккал/моль в газовой фазе и  $\Delta G = -19,4$  ккал/моль с учетом влияния растворителя. Однако в то время как реакция этинилирования осуществляется практически без активационного барьера<sup>9</sup>, термодинамически более выгодная реакция С-винилирования, связанная со значительным активационным барьером, требует более жестких условий. Действительно, недавно было показано, что в суперосновных системах типа КОН/ДМСО при 80°C под давлением возможно С-винилирование кетонов<sup>10</sup>.

Енолят анион в предреакционном комплексе **1** (рис. 1) может атаковать молекулу ацетилен не только атомом углерода, но и атомом кислорода с образованием карбанионов *E*- (**3a**) и *Z*-строения (**3b**) *O*-винилацетона (рис. 4).



3a 3b  
Рис. 4. Карбанионы *O*-винилацетона

Активационный барьер такого присоединения оказывается значительно выше, чем в случае реакции *C*-винилирования. Так для *E*-карбанионов он составляет 28,9 ккал/моль в газовой фазе и 33,4 ккал/моль с учётом влияния растворителя. Образующийся *E*-карбанион оказывается кинетически неустойчивым по отношению к распаду на исходные енолят-анион и молекулу ацетилена, энергия его образования всего лишь на 0,05 ккал/моль ниже энергии соответствующего переходного состояния (рис. 5). В случае образования *Z*-карбанионов активационный барьер ещё выше и составляет в газовой фазе 36,0 ккал/моль, а с учетом влияния растворителя достигает 38,2 ккал/моль.

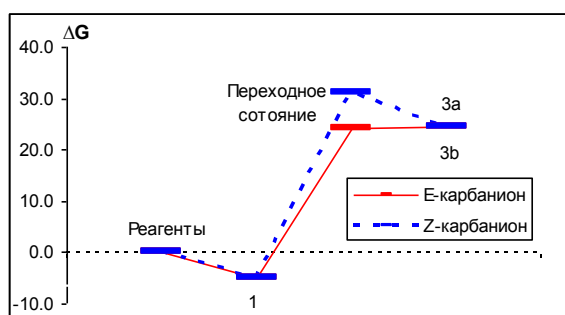


Рис. 5. Схема реакционного профиля *O*-винилирования ацетона.

Рассчитанный суммарный тепловой эффект реакции образования 2-(этинилюкси)-пропена составляет лишь  $\Delta H = -8,6$  ккал/моль в газовой фазе и  $\Delta H = -4,3$  ккал/моль с учетом влияния растворителя. Расчет предсказывает для этого процесса возрастание свободной энергии Гиббса, составляющее  $\Delta G = 2,6$  ккал/моль в газовой фазе и достигающее  $\Delta G = 7,1$  ккал/моль с учетом влияния растворителя.

Таким образом, при взаимодействии молекулы ацетона с молекулой ацетилена, как термодинамически, так и кинетически, образование *O*-виниловых эфиров оказывается маловероятным.

Более детальное описание механизма *C*-винилирования кетонов в суперосновных средах, требует учета влияния суперосновной каталитической системы КОН/ДМСО. Нами было показано<sup>11</sup>, что такая каталитическая система хорошо описывается моделью, включающей недиссоциированную молекулу КОН и одну молекулу ДМСО с учетом влияния остального массива растворителя в рамках континуальной

модели. Такое описание позволяет адекватно учесть как специфические, так и неспецифические сольватационные эффекты.

Согласно квантовохимическим расчетам, молекула ацетона ориентируется к сформировавшейся каталитической системе КОН·ДМСО атомом кислорода по катиону калия и водородным атомом метильной группы по гидроксид-иону, образуя предреакционный комплекс 4 (рис. 6). Формирование такого комплекса приводит к понижению энтальпии системы на 1,9 ккал/моль.

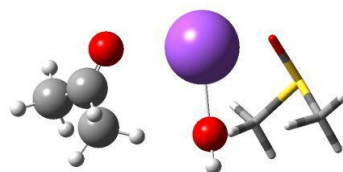


Рис. 6. Предреакционный комплекс 4

Перенос протона в комплексе 4 с образованием комплекса енолята калия 5 (рис. 7) происходит с существенным активационным барьером  $\Delta G^\ddagger = 10,5$  ккал/моль (в отличие от изученного ранее<sup>9</sup> процесса формирования этинида калия, который осуществляется без активационного барьера), при этом молекула воды в комплексе 5 не удерживается ( $\Delta G_{\text{дисс}} = -4,2$  ккал/моль).

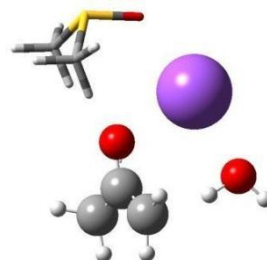


Рис. 7. Комплекс енолята калия 5

Молекула ацетилена координируется к комплексу енолята калия 5 с образованием предреакционного комплекса 6 (рис. 8) с понижением энтальпии системы на 4,2 ккал/моль.

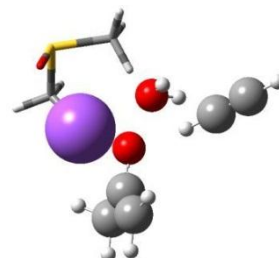


Рис. 8. Предреакционный комплекс 6

Атака молекулы ацетилена енолятом калия в предреакционном комплексе 6 приводит к образованию комплекса пент-4-ен-2-она связанного с недиссоциированной молекулой гидроксида калия и связана с дальнейшим понижением энтальпии системы на 23,6 ккал/моль.

Активационный барьер такого превращения, связанный с прохождением через переходное

состояние, в котором молекула ацетилена имеет *транс*-искаженную структуру составляет 29,5 ккал/моль. Значительно больший активационный барьер 39,1 ккал/моль наблюдается в случае *цис*-искажения молекулы ацетилена.

Дальнейшая диссоциация образовавшегося комплекса с отщеплением свободной молекулы пент-4-ен-2-она и регенерацией каталитического центра КОН·ДМСО сопровождается понижением свободной энергии  $\Delta G = -6,9$  ккал/моль.

Приводимые результаты показывают, что полный цикл катализируемого супероснованием нуклеофильного присоединения молекулы ацетона по ацетиленовой тройной связи с образованием пент-4-ен-2-она может быть осуществлен в координационной сфере недиссоциированного гидроксида калия. Полученные оценки энергий активации указывают на то, что взаимодействие алкинов с кетонами, ведущее при низких температурах к образованию ацетиленовых спиртов, с повышением температуры может приводить к продуктам их *C*-винилирования. Присоединение молекулы ацетона с образованием соответствующих *O*-виниловых эфиров представляется маловероятным.

Работа выполнена под руководством д.х.н., проф. В.Б. Кобычева при поддержке гранта РФФИ (№ 09-03-00618а).

## Библиографический список

1. Трофимов Б. А., Гусарова Н. К. // *Успехи химии*. **2007**. Т. 76, вып. 6. С. 550–570.
2. Трофимов Б.А. // *Современные проблемы органической химии*. **2004**. В. 14. С. 131–175.
3. Gonzales C., Schlegel H.B. // *J. Chem. Phys.* **1989**. V. 90. P.2154 – 2161.
4. GAMESS program package / M. W. Schmidt K. K. Baldridge, J. A. Boatz and others // *J. Comput. Chem.* **1993**. V. 14. P. 1347–1363.
5. Gaussian 03, Revision A.1 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel and others. *Gaussian*, Inc., Pittsburgh PA. **2003**.
6. Tomasi J., Mennucci B., Cancès E. // *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. **1999**. №464. P. 211–226.
7. Bartmess J. E., Scott J. A., McIver Jr. R. T. // *J. Am. Chem. Soc.* **1979**. V. 101. P. 6046–6056.
8. Bordwell F.G. // *Acc. Chem. Res.* **1988**. V. 21. P. 456 - 463.
9. Ларионова Е.Ю., Витковская Н.М., Кобычев В.Б., Скитневская А.Д., Трофимов Б.А. // *Журн. структур. химии*. **2009**. Т. 50. № 1. С. 33-39.
10. Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Ushakov I.A., Zorina, N.V. Skital'tseva E.V., Protsuk N.I., Mikhaleva A.I. *Chem. Eur. J.* **2010** V. 16. P. 8516 – 8521
11. Витковская Н.М., Ларионова Е.Ю., Кэмпф Н.В., Кобычев В.Б., Скитневская А.Д., Орел В.Б., Трофимов Б.А. // *Журн. структур. химии*. **2011** (в печати).